

## Estudio por nanoindentación de 3Y-TZP envejecida por degradación hidrotérmica

*Z. de Armas, F. G. Marro, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada*

*CIEFMA-UPC, Av.Diagonal 647, 08028 Barcelona*

**e-mail:** zamir.de.armas@upc.edu

**Palabras clave:** circona dopada con itria, nanoindentación, degradación hidrotérmica.

**Keywords:** zirconia doped with yttria, nanoindentation, hidrothermal degradation.

### Resumen

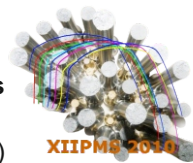
La circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de itria (3Y-TZP) puede transformarse espontáneamente a la fase monoclinica en presencia de vapor de agua a temperaturas relativamente bajas, lo cual conlleva una reducción drástica en las propiedades mecánicas superficiales para tiempos de degradación cortos y en las propiedades mecánicas de volumen para tiempos largos. En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento mecánico bajo indentación de 3Y-TZP degradada hidrotérmicamente a 131 °C durante tiempos entre 5 y 60 horas. La investigación se centra principalmente en analizar la respuesta mecánica del material bajo indentación en función del espesor de la capa degradada utilizando para ello tanto un penetrador puntiagudo Berkovich como un penetrador esférico. Se determina el módulo elástico a diferentes profundidades en la capa degradada y se detecta que varía en la dirección del espesor. La variación observada se analiza en términos de la población de microfisuras formada en la sección transversal y observada mediante corte por haz de iones focalizados. También se analiza en términos de la fracción de volumen de fase monoclinica medida a través del espesor mediante espectroscopia micro-Raman.

### Abstract

Tetragonal zirconia polycrystals doped with 3% molar yttria (3Y-TZP) can transform spontaneously to the monoclinic phase in the presence of water vapour at relatively low temperatures. This can originate a drastic reduction of surface mechanical properties after relatively short times of degradation and of the bulk mechanical properties after long times. In this paper we present a study of the surface mechanical behaviour of the degraded layer of 3Y-TZP after hydrothermal degradation at 131 °C for times between 5 and 60 hours by using nanoindentation. Research is focused in the analysis the mechanical behaviour under nanoindentation by using a sharp Berkovich indenter as well as a spherical indenter. The elastic modulus is determined at different depths in the degraded layer. The observed variation is discussed in terms of the microcrack population detected in the cross section of the degraded layer prepared by machining by a focus ion beam and also in terms of the analysis of the volume fraction of monoclinic phase by micro-Raman spectroscopy.

### 1. Introducción

El uso de la circona tetragonal policristalina dopada con 3% molar de itria (3Y-TZP) está



muy difundido en aplicaciones biomédicas como material para implantes debido a su biocompatibilidad, moderada tenacidad de fractura ( $5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) y alta resistencia a flexión, la cual es típicamente superior a  $1000 \text{ Mpa}^1$ .

La principal razón de estas buenas propiedades mecánicas es la existencia de un mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de la fase tetragonal a monoclinica (t-m). Esto es una consecuencia directa del aumento de volumen asociado a la transformación, la cual genera un campo de esfuerzos compresivos entorno a la punta de la fisura que se opone a la propagación de ésta.<sup>2</sup>

Sin embargo, en los años ochenta, Kobayashi y col.<sup>3</sup> reportaron por primera vez el fenómeno de degradación hidrotérmica (DH) que sufren las cerámicas s Y-TZP en presencia de agua a temperaturas cercanas a  $250^\circ\text{C}$ . El agua activa la transformación t-m en la superficie en contacto con el medio provocando un incremento de la rugosidad y creando una capa monoclinica microagrietada en la superficie. Este efecto es también operativo a temperaturas inferiores de alrededor de  $134^\circ\text{C}$ , que es la temperatura a la cual se realizan la mayor parte de los ensayos de HD acelerada debido a que es la temperatura que previamente se utilizaba para la esterilización de implantes.

La extrapolación del comportamiento observado a  $134^\circ\text{C}$  hasta temperatura corporal indica que el grado de transformación t-m a esta temperatura debería ser casi despreciable para la mayoría de la vida de los implantes. Sin embargo, a partir de la explantación en pacientes de cabezas femorales de 3Y-TZP, se ha observado que existe una gran dispersión en el comportamiento y que, en general, la fracción de fase monoclinica in vivo es superior al esperado a partir de ensayos acelerados de HD a  $134^\circ\text{C}$ . Una excelente revisión del fenómeno de HD ha sido publicada recientemente por Chevalier et al<sup>4</sup>.

Para tiempos cortos de HD, la capa superficial transformada prácticamente no afecta a las propiedades mecánicas macroscópicas, las cuales usualmente se miden mediante ensayos convencionales de dureza, módulo elástico, tenacidad de fractura y resistencia a flexión. Sin embargo, si utilizamos nanoindentación para medir las propiedades superficiales, se detecta una caída en la rigidez del contacto y una disminución de la dureza superficial, las cuales pueden afectar de forma drástica al comportamiento de estos materiales en aplicaciones en que están sometidos a fuerzas superficiales de contacto como en articulaciones, implantes dentales, etc.<sup>5</sup>

Una de las metodologías más extendida para el estudio de la mecánica de contacto es la indentación de los materiales con una esfera, conocida como indentación Hertziana ya que se aplican las ecuaciones de contacto elástico de Hertz. En contraste con la indentación puntiaguda tipo Vickers o Berkovich, donde existe deformación plástica desde el primer contacto debido a la singularidad de la punta del indentador, la indentación Hertziana proporciona un contacto puramente elástico hasta una carga crítica. También permite la observación de la evolución de los modos de daño a través de una transición progresiva desde la elasticidad inicial hasta la plasticidad final<sup>6</sup>.

Para describir la tensión aplicada en indentación esférica, normalmente se utiliza la presión media ( $p_0$ ) definida a partir de la carga aplicada ( $P$ ) y el radio de contacto ( $a$ ):

$$p_0 = \frac{P}{\pi a^2} \quad (1)$$

La teoría Hertziana establece que en el régimen elástico la relación entre presión media y deformación  $a/R$  es lineal:

$$p_0 = \left( \frac{3E}{4\pi k} \right) \cdot \frac{a}{R} \quad (2)$$

Donde  $k$  es una constante que depende de las propiedades elásticas de la muestra y del indentador empleado:

$$k = \frac{9E}{16} \left( \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \right) \quad (3)$$

$E$ ,  $\nu$  and  $E'$ ,  $\nu'$  son los módulos elásticos y coeficientes de Poisson de la muestra y del indentador respectivamente.<sup>7</sup>

## 2. Método experimental

La circona utilizada fue circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de itria, 3Y-TZP, la cual fue suministrada por la empresa japonesa Tosoh Corporation en forma de polvo nanométrico con tamaño promedio del cristal de 27 nm. Para la preparación de las muestras se colocaron 40 g de polvo en un molde cilíndrico polimérico, el cual fue sometido a un tratamiento de ultrasonidos inicial durante 15 min con el fin de homogenizar el polvo en todo el molde. Posteriormente se sometió el polvo a un prensado isostático a 200 MPa de presión a temperatura ambiente durante un periodo de 10 min. El cilindro en verde fue sinterizado a 1450 °C por un periodo de 2 horas, con una rampa térmica de 3 °C/minuto. Posteriormente se cortó en discos de 2 mm de espesor y se pulieron las superficies hasta una calidad especular con pasta de diamante en suspensión desde 30 µm hasta 1 µm y un pulido final con sílice coloidal (30 nm). La densidad del material se midió por el método de Arquímedes alcanzando densidades superiores al 99 % de la densidad teórica.

La degradación hidrotérmica se realizó en una autoclave bajo presión de vapor de 2 bares, a una temperatura de 131 °C. Las muestras fueron degradadas durante diferentes tiempos, entre 5 y 60 horas. Para denominar las muestras, se utiliza un código según el número de horas de degradación, D5, D10, D30 o D60,

mientras el material sin degradar es referenciado como AS.

La microestructura fue analizada por microscopía electrónica (SEM) usando un microscopio JEOL JSM 7001F y por microscopía óptica láser confocal (Olympus Lext). El análisis de la fase monoclinica sobre la superficie (figura 1b) se llevó a cabo por microscopía de fuerza atómica (AFM). La determinación de la fracción de volumen de fase monoclinica se llevó a cabo a lo largo de la profundidad en secciones transversales mediante un equipo de espectroscopia micro-Raman. (Jovin Iyon T64000), usando un láser de argón (532 nm) con una potencia de 800 mW y tomando espectros entre 100 y 700 cm<sup>-1</sup>. Para analizar las microfisuras en la capa degradada se realizaron trincheras de unas micras mediante haz de iones focalizados (*Focussed Ion Beam*, FIB) en una estación dual FIB/SEM, ZEISS Neon 40.

El módulo elástico y la evaluación de la respuesta mecánica de la capa degradada se estudió mediante un nanoindentador XP (MTS) con un penetrador Berkovich y también con un penetrador esférico de diamante de radio 25.75 µm.

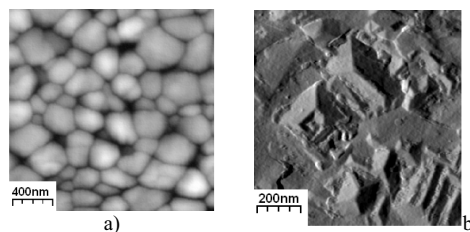
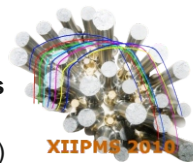


Figura 1. Imágenes AFM: a) AS, b) D60.

### 2.1 Ensayos de Nanoindentación Berkovich

El empleo de un indentador puntiagudo tipo Berkovich en el nanoindentador, junto con un sistema de control de rigidez continuo (CSM), permitió la evaluación del modulo elástico en función del espesor de capa degradada.



El registro de datos del nanoindentador permite la obtención directa de los valores de rigidez de contacto ( $S$ ), carga ( $P$ ) y penetración ( $h$ ), hasta un máximo de 2000 nm a velocidades de deformación constante de  $0.05 \text{ s}^{-1}$ .

Los valores de dureza ( $H$ ) y módulo elástico ( $E$ ) se calculan en función de la penetración usando la metodología de Oliver y Pharr<sup>8</sup>.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4)$$

$P_{\max}$  es la carga máxima de indentación y  $\varepsilon$  es una constante que depende de la geometría del indentador ( $\varepsilon = 0.75$  para Berkovich). De la medición de la carga y el desplazamiento podemos calcular la profundidad de contacto  $h_c$  y utilizar una función de calibración para obtener el área de contacto  $A = f(h_c)$ . Una vez determinada el área de contacto, la dureza ( $H$ ) y el módulo elástico efectivo ( $E_{\text{eff}}$ ), se calculan según:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (5)$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6)$$

Donde  $\beta$  es igual a 1.034 para puntas Berkovich. Esta técnica permite obtener la dureza y el módulo elástico en función de la penetración del nanoindentador.

Para obtener el perfil del módulo elástico a lo largo del espesor de la capa degradada, se tomaron 3 muestras degradadas durante 60 horas con un espesor de capa entre 12 y  $15 \mu\text{m}$  y se realizaron ensayos de nanoindentación de 100 nm de profundidad. A continuación se pulió la superficie de la probeta nanoindentada eliminando una capa superficial de entre 1 y  $2 \mu\text{m}$  de espesor, y se repitieron entonces las

nanoindentaciones de 100 nm de penetración, y así sucesivamente hasta eliminar un espesor de aproximadamente  $14 \mu\text{m}$ . Se obtuvieron así una serie de medidas que permiten construir la variación del módulo elástico a medida que se elimina la zona más externa de la capa degradada.

## 2.2 Ensayos de Nanoindentación Esférica

Los ensayos de nanoindentación esférica se realizaron en un rango de cargas entre 100 y 500 mN. Para el análisis de estos ensayos se utilizaron las ecuaciones de la teoría de Hertz para el régimen elástico. El radio de contacto se calcula en función del valor de la profundidad de penetración en cada momento del ensayo:<sup>9</sup>

$$a \approx \sqrt{2Rh_c} \quad (7)$$

Para analizar el comportamiento de la capa degradada y compararla con el material sin degradar, se programaron una serie de ensayos de nanoindentación sobre probetas de AS y D60. Los ensayos consistieron en aplicar cargas monotónicas incrementales hasta un valor de 100 mN sobre un mismo punto del material.

## 3. Resultados y análisis

El efecto de la degradación hidrotérmica es la formación de una capa de fase monoclinica que se encuentra microfisurada, figura 2. Puede verse que dicha capa no es completamente homogénea sino que tanto la densidad de microfisuras como la fracción de fase monoclinica disminuyen con la profundidad (figura 3). Debido a la transformación martensítica t-m, la rugosidad superficial (figura 1) se incrementa entre valores de 15 y 30 nm, lo cual se atribuye a la deformación inducida en la superficie por los variantes monoclinicos.

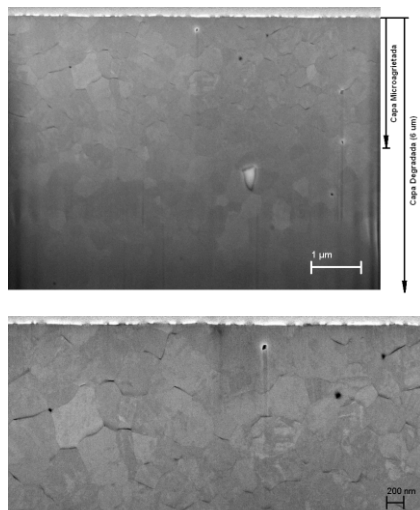


Figura 2. Imágenes SEM de la sección de una capa degradada (D30) pulida por la técnica FIB.

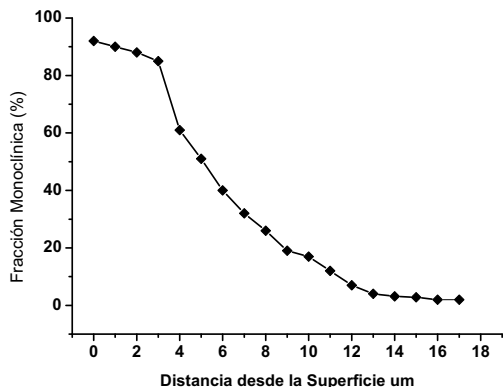


Figura 3. Variación del contenido de fase monoclinica en la capa de una muestra D60. Análisis por microscopia Raman

El espesor de la capa degradada varía con el tiempo de degradación. Para tiempos de unas pocas horas, es difícil incluso hablar de una capa degradada, sino que es más correcto describir la degradación como la aparición de una fracción importante de granos superficiales transformados. Pero para tiempos de degradación mayores de 3 horas, se puede

ya observar una degradación completa de la superficie, a partir de entonces la degradación procederá hacia el interior del material aumentando con el tiempo de degradación en autoclave (tabla 1).

Material	Espesor (μm)	Dureza (GPa)
AS	-	16
D10	≈ 2	15
D30	6,3	13
D60	12	11

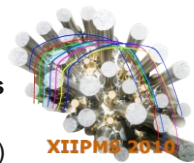
Tabla 1. Espesor de capa degradada y dureza en función del tiempo de degradación.

Hay que destacar que generalmente la profundidad de la degradación es muy dependiente del tipo de ensayo de degradación utilizado, del porcentaje exacto de itria, tamaño del grano, y la porosidad<sup>4</sup>.

Los resultados de las mediciones de nanoindentación Berkovich a 100 nm de profundidad, realizadas eliminando material de forma sucesiva, nos permiten construir la gráfica de la figura 4, que nos muestra la variación del módulo de elasticidad en función de la profundidad en probetas degradadas durante 60 horas.

Hay que tener en cuenta que los campos elásticos durante la indentación son más extensos que la profundidad de indentación por lo que la medida del módulo de Young será una combinación de las propiedades mecánicas del material degradado y del material sin degradar. En este sentido, el aumento progresivo de módulo debe interpretarse como una contribución cada vez mayor del sustrato (más rígido) y no como un gradiente de propiedades. Este efecto podría desconvolucionarse mediante la aplicación de un modelo de capa fina<sup>5</sup>.

Los resultados muestran cómo cambia el módulo elástico en la capa degradada. Para el exterior de la capa el módulo tiene un valor de 172 GPa, correspondiendo al valor del material



completamente transformado. A medida que eliminamos material, el módulo elástico comienza a aumentar hasta un valor de 235 GPa del material sin degradar.

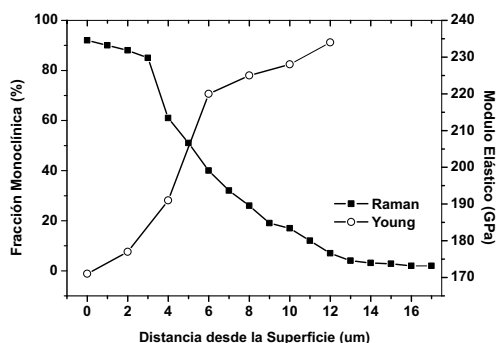


Figura 4. Módulo elástico en función del espesor

### 3.1. Nanoindentación con punta esférica.

Los ensayos de nanoindentación esférica nos revelan el comportamiento elasto-plástico de los diferentes materiales (figura 5). A mayor tiempo de degradación, mayor nivel de deformación para una misma carga. Para tiempos de degradación de 10 horas o inferiores, el comportamiento es prácticamente idéntico al del material AS. Para tiempos mayores, es decir, en las probetas D30 y D60 se observa claramente que se alcanza una mayor penetración mediante la misma carga de contacto.

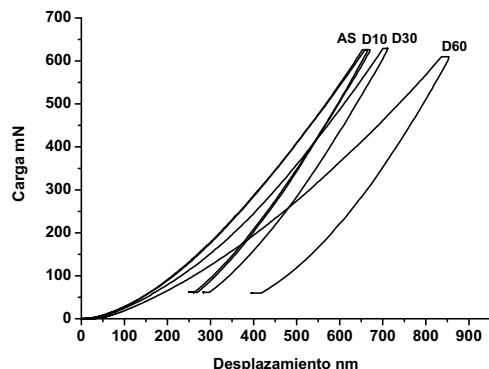


Figure 5. Carga vs desplazamiento: nanoindentación con esfera de diamante  $r=25.75\mu\text{m}$

Al aplicar indentaciones sucesivas bajo cargas incrementales de hasta 50 mN sobre un mismo punto en las probetas AS y D60 (figuras 6 y 7) se observa deformación irreversible en AS a cargas de aproximadamente 50 mN mientras que en D60 ésta se detecta a cargas inferiores a los 20 mN.

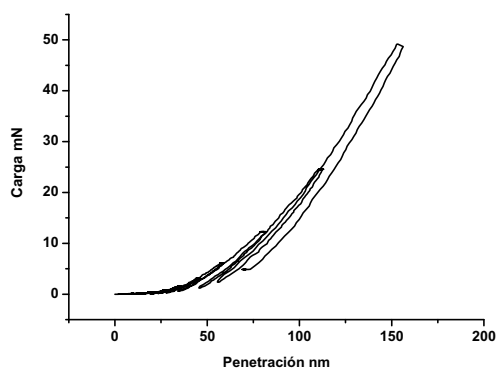


Figura 6. Carga-penetración en AS bajo cargas incrementales aplicadas (esfera de diamante  $r=25.75\mu\text{m}$ )

La observación y medición de las huellas residuales producidas mediante nanoindentación esférica fue analizada por AFM. Para valores de 100 mN las dimensiones (radio y profundidad) de las huellas para AS fueron 1.8  $\mu\text{m}$  y 25 nm, respectivamente, mientras que en D60 los valores correspondientes fueron 3  $\mu\text{m}$  y 80 nm (figuras 8 y 9).

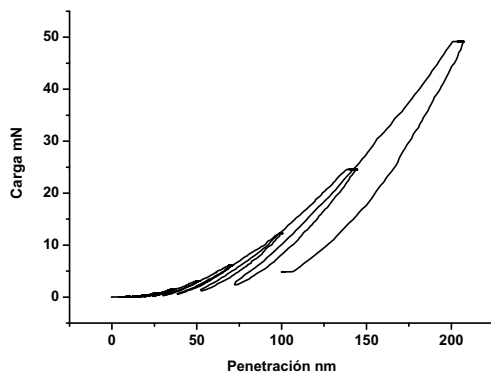


Figura 7. Comportamiento del material D60, cargas incrementales hasta 50 mN, esfera de diamante  $r=25.75\mu\text{m}$



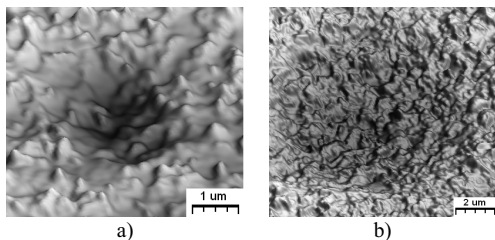


Figura 8. Huellas residuales de nanoindentaciones (AFM). a) AS. b) D60

Al trazar la gráfica de la carga en función de la profundidad de penetración para los ensayos de nanoindentación (figura 10), se observa que para todos los niveles de carga utilizados la penetración en D60 es siempre mayor que en AS.

Es bien conocido que en AS la deformación permanente inducida por el indentador se produce por movimiento de dislocaciones y por transformación de fase y por movimiento de dislocaciones cuando la tetragonalidad disminuye y la estructura deviene prácticamente cúbica<sup>10</sup>. Después de la degradación hidrotérmica, la región cercana a la superficie de la capa degradada es donde se detecta mayor número de microfisuras y mayor fracción de volumen de fase monoclinica. Pero existe un gradiente en estas magnitudes de manera que su valor disminuye con la profundidad. La fase monoclinica tiene un módulo de elasticidad parecido al de la fase tetragonal<sup>11</sup>, de manera que la caída en el módulo de elasticidad de la capa degradada cerca de la superficie no puede explicarse directamente en términos de la presencia de fase monoclinica. Por consiguiente, la caída en módulo de elasticidad debe ser una consecuencia directa de la disminución de la rigidez inducida por las microfisuras presentes (figura 2). A profundidades aproximadamente iguales a la mitad del espesor de la capa en D60, no aparecen fisuras y el módulo de elasticidad es sólo muy ligeramente inferior al del sustrato, incluso corrigiendo el resultado de la medida

por el efecto del sustrato. Tampoco la presencia de un importante porcentaje de fase monoclinica (alrededor del 40%) a esta profundidad altera de forma significativa el valor del módulo de elasticidad.

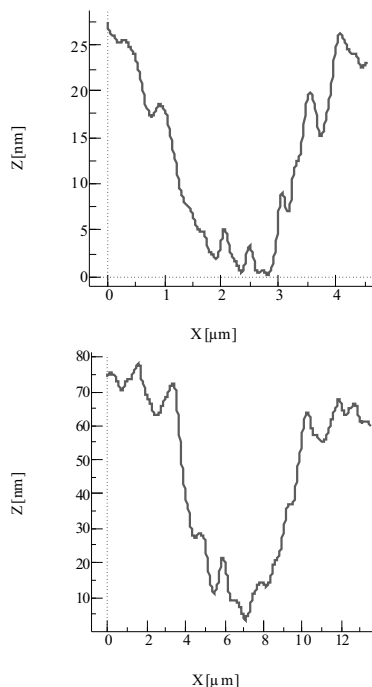


Figura 9. Perfiles de profundidad de huellas de nanoindentación 100 mN (AFM). a) AS. b) D60

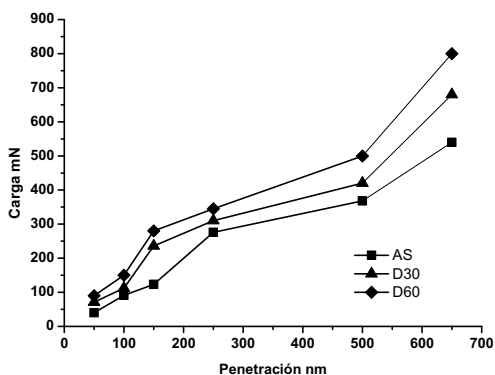
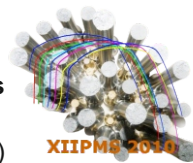


Figura 10. Carga versus profundidad de penetración para diferentes tiempos de degradación.



La mayor deformación irreversible provocada en el material degradado, pone también de manifiesto el menor límite elástico de la capa degradada. La desviación del comportamiento elástico en probetas D60 se observa para tensiones inferiores a la mitad de la correspondiente a AS<sup>12</sup>. Esto pone de manifiesto que la resistencia de la capa degradada a tensiones de contacto cíclicas puede también inducir daño a cargas muy inferiores a la tensión necesaria para producir deformación permanente en AS. Esto es consistente con la aparición de daño en cabezas femorales en donde los granos microfisurados en el material degradado pueden ser extraídos a la superficie durante fatiga bajo cargas cíclicas de contacto induciendo así el desprendimiento aséptico.

Por tanto, las tensiones cíclicas de contacto junto con la presencia de degradación hidrotérmica cambian drásticamente las propiedades mecánicas superficiales, aún cuando las propiedades mecánicas de volumen prácticamente no cambien. Por consiguiente, la alta sensibilidad de las propiedades mecánicas superficiales a la degradación hidrotérmica, sugiere que el seguimiento de estas propiedades con el tiempo de degradación es un método más adecuado que el estudio del cambio en las propiedades mecánicas convencionales.

Resultados preliminares del comportamiento bajo cargas cíclicas de contacto pone de manifiesto que en 3YTZP degradada el daño inducido es muy superior al observado en el material AS.

#### 4. Conclusiones

El comportamiento mecánico bajo indentación de 3Y-TZP degradada hidrotérmicamente en una autoclave bajo presión de vapor de 2 bares, a una temperatura de 131 °C ha sido estudiado y

comparado con el comportamiento del 3Y-TZP sin degradar.

1- El efecto de la degradación hidrotérmica es producir una capa de material transformado en la superficie. El módulo de elasticidad en la superficie del material degradado disminuye alcanzando valores cercanos al 75% del material sin degradar.

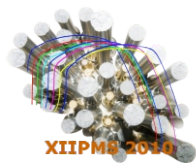
2- Se ha puesto de relieve que la caída en módulo de elasticidad se debe a las microfisuras presentes en la región cercana a la superficie sin que la presencia de fase monoclinica altere de forma significativa el módulo de elasticidad.

3- En indentación esférica se pone de manifiesto que la deformación permanente en el material degradado ocurre a cargas bastante inferiores a las correspondientes al material sin degradar. También se observa que las huellas producidas en el primer material son mayores que en el segundo utilizando la misma carga de indentación.

#### 5. Bibliografía

- [1] J. D. Helmer, T. D. Driskell, *Symposium on Use of Ceramics as Surgical Implants*, Clemson, South Carolina: Clemson University (1969).
- [2] D. L. Potter, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1977) 183.
- [3] K. Kobayashi, Kuwajima, and T. Masaki, *Solid State Ion.*, **3**(4) (1980) 489.
- [4] J. Chevalier, L. Gremillard and S. Deville., *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**(2007) 1.
- [5] Y. Gaillard, E. Jiménez, F. Soldera, F. Mucklich, M. Anglada, *Acta Materialia.*, **56** (2009) 4206.





## XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos

**XIIPMS2010** (Aránzazu-Guipúzcoa)

[6] B.R Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998) 1977.

[7] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, (1985) Cambridge University Press, UK.

[8] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **19** (2004) 3.

[9] J. A. Moseson, S. Basou and M. W. Barsoum, *J. Mater. Res.*, **23** (2008) 204.

[10] Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué and M. Anglada, *Journal of Materials Research*, **24** (2009) 719.

[11] J. Eichler, U. Eisele, and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 1401.

[12] Z de Armas Sancho, A Mestra, E Jiménez-Piqué and M Anglada, *Anales de Mecánica de la Fractura*, **27**(2010) 51.

### 6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el “Ministerio de Ciencia e Innovación” bajo el Proyecto MAT2008-03398. Uno de los autores, Z. de Armas agradece la concesión de una beca del programa Alban de la Unión Europea.